

## ALUMINA CERAMIC HEATER WITH METALLIZED HEATING LAYER

Publication number: JP8315967

Publication date: 1996-11-29

Inventor: NODA YOSHIRO; MIZUNO KENJI; SUEMATSU YOSHIRO; SAKURAI KIKUO

Applicant: NGK SPARK PLUG CO

Classification:

- international: G01N27/409; C04B37/02; G01N27/12; H05B3/20; G01N27/409; C04B37/02; G01N27/12; H05B3/20; (IPC1-7): H05B3/20; C04B37/02; G01N27/12; G01N27/409

- European:

Application number: JP19950117352 19950516

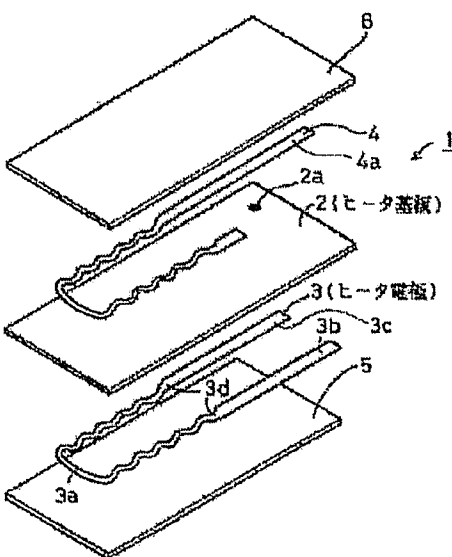
Priority number(s): JP19950117352 19950516

Report a data error here

#### Abstract of JP8315967

**PURPOSE:** To improve the durability of a heater and the adhesion between a heating layer and a base by specifying the main component of a metallized heating layer, and also specifying a ratio of alumina component and an occupied capacity ratio of conductor part in the metallized heating layer.

**CONSTITUTION:** An alumina ceramic heater 1 is formed of a heater base 2 mainly containing high purity alumina, a heater electrode (metallized heating layer) 3, a migration preventing electrode 4, and laminating ceramic bases 5, 6. The electrode 3 mainly consists of at least one of W and Mo, and contains Na of not less than 0.2wt.%, and 1-20wt.% of alumina component. An occupied capacity ratio of conductor part in the electrode 3 is 60% or more.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-315967

(43)公開日 平成8年(1996)11月29日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 3/20	3 6 8		H 0 5 B 3/20	3 6 8
C 0 4 B 37/02			C 0 4 B 37/02	Z
G 0 1 N 27/12			G 0 1 N 27/12	B
27/409			27/58	B

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平7-117352

(22)出願日 平成7年(1995)5月16日

(71)出願人 000004547

日本特殊陶業株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

(72)発明者 野田 芳朗

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

(72)発明者 水野 謙二

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

(72)発明者 末松 義郎

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

(74)代理人 弁理士 足立 勉

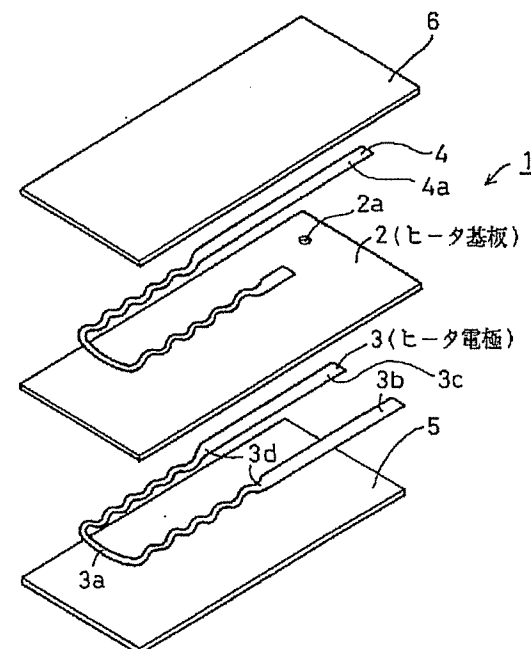
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 メタライズ発熱層を有するアルミナ質セラミックヒータ

(57)【要約】

【目的】 密着性だけでなく、過酷な使用条件においても優れた耐久性を有し、ヒータの長寿命化を実現できるメタライズ発熱層を有するアルミナ質セラミックヒータを提供すること。

【構成】 メタライズ発熱層（ヒータ電極3）をアルミナ質基体（ヒータ基板2）に接合させたアルミナ質セラミックヒータ（セラミックヒータ1）において、メタライズ発熱層の主成分がW又はMoのうち少なくとも1種、メタライズ発熱層の中に含まれるNaが0.2重量%以下、及びメタライズ発熱層の中に含まれるアルミナ質成分が1～20重量%であり、且つメタライズ発熱層中の導体部分の占有容積率が60%以上であるメタライズ発熱層を有するアルミナ質セラミックヒータ。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタライズ発熱層をアルミナ質基体に接合させたアルミナ質セラミックヒータにおいて、前記メタライズ発熱層の主成分がW又はMoのうち少なくとも1種、該メタライズ発熱層の中に含まれるNaが0.2重量%以下、及び該メタライズ発熱層の中に含まれるアルミナ質成分が1~20重量%であり、且つ前記メタライズ発熱層中の導体部分の占有容積率が60%以上であることを特徴とするメタライズ発熱層を有するアルミナ質セラミックヒータ。

【請求項2】 前記請求項1記載のメタライズ発熱層を有するアルミナ質セラミックヒータにおいて、前記メタライズ発熱層中に、更に、Oを6重量%以下含むとともに、Al; 0.1~3重量%、Si; 0.1~3重量%、Mg; 0.05~1重量%、及びCa; 0.05~1重量%のうち、少なくとも1種を含むことを特徴とするメタライズ発熱層を有するアルミナ質セラミックヒータ。

【請求項3】 前記請求項1記載のメタライズ発熱層を有するアルミナ質セラミックヒータにおいて、前記メタライズ発熱層中に、更に、O; 6重量%以下、Al; 0.1~3重量%、Si; 0.1~3重量%、Mg; 0.05~1重量%、及びCa; 0.05~1重量%を含むとともに、3A、4A、5A、及び(W、Moを除く)6A族の元素のうち、少なくとも1種を0.1~10重量%含むことを特徴とするメタライズ発熱層を有するアルミナ質セラミックヒータ。

【請求項4】 前記請求項1~3のいずれか記載のメタライズ発熱層を有するアルミナ質セラミックヒータにおいて、前記メタライズ発熱層中の導体部分を構成する導体粒子の平均粒子径が、0.8 $\mu$ m以上であることを特徴とするメタライズ発熱層を有するアルミナ質セラミックヒータ。

【請求項5】 前記請求項1~4のいずれか記載のメタライズ発熱層を有するアルミナ質セラミックヒータにおいて、前記アルミナ質基体の緻密度が、相対密度で90%以上であることを特徴とするメタライズ発熱層を有するアルミナ質セラミックヒータ。

【請求項6】 前記請求項1~5のいずれか記載のメタライズ発熱層を有するアルミナ質セラミックヒータにおいて、前記アルミナ質基体のアルミナ粒子の平均粒子径が、1.0 $\mu$ m以上であることを特徴とするメタライズ発熱層を有するアルミナ質セラミックヒータ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、自動車用酸素センサや

グローブプラグ、半導体加熱用セラミックヒータ、石油ファンヒータ等の石油気化器用熱源などの用途に使用されるメタライズ発熱層を有するアルミナ質セラミックヒータに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より、例えば自動車用酸素センサなどに使用されるセラミックヒータとして、アルミナ基板上にタングステン又はモリブデン等の高融点金属のペーストを印刷してメタライズ発熱層を形成したセラミックヒータが知られている（特開平4-329289号公報参照）。

【0003】 この種のセラミックヒータでは、メタライズ発熱層とアルミナ基板との密着性という基本性能が優れていることが要求されるだけでなく、例えば高温下の連続通電においてはマイグレーションによる劣化が発生し、過酷な使用条件のもとではヒータ断線などの故障が発生することがあるので、従来より様々な対策が提案されている。

【0004】 例えば、特開平5-51275号公報には、メタライズ発熱層となる材料に、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の含有量が0.07重量%以下の酸化物を用いたセラミックヒータが開示されている。尚、マイグレーションとは、通電によってメタライズ発熱層やアルミナ基板中の金属イオンが移動し、それによってセラミックヒータが劣化する現象をいう。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、セラミックヒータの使用条件は、近年益々過酷になってきており、特に自動車用酸素センサの場合は、排気ガス規制の強化や故障検知システムの義務付けなどによって、連続使用で従来の2倍のヒータ断線に対する耐久性が要求されている。

【0006】 そのため、従来の技術だけでは、それらの要求に対応できなくなっており、新しい観点からマイグレーションによる劣化等の問題を解決し、セラミックヒータの耐久性を大きく向上することができる技術の開発が望まれている。本発明は、前記課題を解決するためになされたものであり、密着性だけでなく、過酷な使用条件においても優れた耐久性を有し、ヒータの長寿命化を実現できるメタライズ発熱層を有するアルミナ質セラミックヒータを提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するための請求項1の発明は、メタライズ発熱層をアルミナ質基体に接合させたアルミナ質セラミックヒータにおいて、前記メタライズ発熱層の主成分がW又はMoのうち少なくとも1種、該メタライズ発熱層の中に含まれるNaが0.2重量%以下、及び該メタライズ発熱層の中に含まれるアルミナ質成分が1~20重量%であり、且つ前記メタライズ発熱層中の導体部分の占有容積率が60%以

上であることを特徴とするメタライズ発熱層を有するアルミナ質セラミックヒータを要旨とする。

【0008】ここで、前記アルミナ質基体とは、アルミナ単体でもよいが、例えばSiO<sub>2</sub>、MgO、CaO等の他のセラミック成分を多少含んでいてもよい。また、メタライズ発熱層に含まれるアルミナ質成分に関しても、アルミナ単体でもよいが、アルミナ以外にも、前記アルミナ質基体に含まれている他のセラミックスが多少含まれていてもよい。尚、アルミナ質基体と同種の組成であれば接合性が高く一層好適である。

【0009】前記導体部分の占有容積率としては、例えば顕微鏡下で、導体部分を構成するタングステンやモリブデンの導体粒子の面積を測定し、その面積の割合を採用でき、この面積の割合と前記占有容積率とは実質的に同様なものである。請求項2の発明は、前記請求項1記載のメタライズ発熱層を有するアルミナ質セラミックヒータにおいて、前記メタライズ発熱層中に、更に、Oを6重量%以下含むとともに、Al; 0.1~3重量%、Si; 0.1~3重量%、Mg; 0.05~1重量%、及びCa; 0.05~1重量%のうち、少なくとも1種を含むことを特徴とするメタライズ発熱層を有するアルミナ質セラミックヒータを要旨とする。

【0010】請求項3の発明は、前記請求項1記載のメタライズ発熱層を有するアルミナ質セラミックヒータにおいて、前記メタライズ発熱層中に、更に、O; 6重量%以下、Al; 0.1~3重量%、Si; 0.1~3重量%、Mg; 0.05~1重量%、及びCa; 0.05~1重量%を含むとともに、3A、4A、5A、及び(W、Moを除く)6A族の元素のうち、少なくとも1種を0.1~10重量%含むことを特徴とするメタライズ発熱層を有するアルミナ質セラミックヒータを要旨とする。

【0011】ここで、前記3A族の元素としては、Sc、Y等が挙げられ、4A族の元素としては、Ti、Zr、Hfが挙げられ、5A族の元素としては、V、Nb、Taが挙げられ、(W、Moを除く)6A族の元素としては、Crが挙げられる。請求項4の発明は、前記請求項1~3のいずれか記載のメタライズ発熱層を有するアルミナ質セラミックヒータにおいて、前記メタライズ発熱層中の導体部分を構成する導体粒子の平均粒子径が、0.8μm以上であることを特徴とするメタライズ発熱層を有するアルミナ質セラミックヒータを要旨とする。

【0012】請求項5の発明は、前記請求項1~4のいずれか記載のメタライズ発熱層を有するアルミナ質セラミックヒータにおいて、前記アルミナ質基体の緻密度が、相対密度で90%以上であることを特徴とするメタライズ発熱層を有するアルミナ質セラミックヒータを要旨とする。

【0013】請求項6の発明は、前記請求項1~5のい

ずれか記載のメタライズ発熱層を有するアルミナ質セラミックヒータにおいて、前記アルミナ質基体のアルミナ粒子の平均粒子径が、1.0μm以上であることを特徴とするメタライズ発熱層を有するアルミナ質セラミックヒータを要旨とする。

【0014】

【作用及び発明の効果】請求項1の発明では、メタライズ発熱層の成分やその導体部分の割合をコントロールすることにより、(断線に関する耐久性を示す)ヒータ耐久性が向上し、それとともに、メタライズ発熱層とアルミナ質基体との密着性も向上する。

【0015】具体的に示すと、メタライズ発熱層中のNaが0.2重量%を超えると粒界の耐熱性が悪くなり、ヒータ耐久性が低下する。また、アルミナ質成分が1重量%を下回るとメタライズ発熱層とアルミナ質基体との密着性が悪くなり、20重量%を上回るとヒータ耐久性が低下する。更に、メタライズ発熱層中の(WやMoの導体粒子からなる)導体部分の占有容積率が60%を下回ると、即ち導体部分の緻密度が悪いとメタライズ発熱層中に残留ポアが多くなり、アルミナ質基体との密着性が悪くなる。また、この残留ポアが多いと、通電時にメタライズ成分(W、Mo)の移動も生じ易くなって(即ちマイグレーションが発生し易くなって)、ヒータ耐久性が低下する。

【0016】従って、本発明では、前記Na、アルミナ質成分、及び導体部分の容積占有率を所定値に設定することにより、ヒータ耐久性及びアルミナ質基体との密着性が共に向上するという顕著な効果を奏する。尚、前記Naの下限としては、例えば0.001重量%以上であれば、十分にその機能を発揮する。

【0017】請求項2の発明では、メタライズ発熱層中のOが6重量%を超えると粒界の耐熱性が悪くなり、ヒータ耐久性が低下する。また、Al、Si、Mg、Caの各成分のいずれかについて、下限値を下回るとアルミナ質基体との密着性が悪くなり、一方上限値を上回ると粒界の耐熱性が悪くなるとともにイオンが動き易くなってヒータ耐久性が低下する。

【0018】従って、本発明では、前記O、Al、Si、Mg、Caの各成分を所定値に設定することにより、ヒータ耐久性及びアルミナ質基体との密着性が共に大きく向上する。請求項3の発明では、前記請求項2に記載した様なO、Al、Si、Mg、及びCaの全ての成分を含むので、ヒータ耐久性及びアルミナ質基体との密着性の向上に一層寄与する。更に、3A、4A、5A、(W、Moを除く)6A族の各元素のいずれかについて、0.1重量%を下回るとメタライズ発熱層の緻密化が進まず、一方10重量%を上回ると逆に緻密化が阻害される。

【0019】従って、本発明では、前記O、Al、Si、Mg、Ca、3A族、4A族、5A族、(W、Mo

を除く) 6 A族の各成分を所定値に設定することにより、特にメタライズ発熱層の緻密化が促進され、ヒータ耐久性及びアルミナ質基体との密着性が共に一層大きく向上する。

【0020】請求項4の発明では、メタライズ発熱層中の導体部分を構成する導体粒子の平均粒子径が、0.8  $\mu\text{m}$ 以上であるので、メタライズ成分が移動し難く、よってマイグレーションが起り難くなるとともに、メタライズ発熱層の抵抗値のバラツキが小さくなる。

【0021】尚、前記導体粒子の平均粒子径としては、例えば5  $\mu\text{m}$ 以下の範囲であれば、特に好適にその機能を発揮する。請求項5の発明では、アルミナ質基体の緻密度が、相対密度で90%以上であるので、残留ポアが少なく、よって、メタライズ発熱層とアルミナ質基体との密着性が向上するだけでなく、アルミナ質基体の強度自体も向上する。

【0022】尚、前記アルミナ質基体の相対密度の上限としては、100%でも特に問題はないが、現実的には99.9%以下であれば十分にその機能を発揮する。請求項6の発明では、アルミナ質基体のアルミナ粒子の平均粒子径が、1.0  $\mu\text{m}$ 以上であるので、メタライズ成分が移動し難く、よってマイグレーションが起り難くなるだけでなく、アルミナ質基体の強度自体も向上する。

【0023】尚、アルミナ質基体の緻密度が相対密度で90%以上で、しかもそのアルミナ粒子の平均粒子径が1.0  $\mu\text{m}$ 以上の場合には、一層密着性が向上し、且つマイグレーションが起り難くなるだけでなく、一層アルミナ質基体の靱性自体も向上するので好適である。

【0024】また、前記アルミナ粒子の平均粒子径は、例えば5  $\mu\text{m}$ 以下の範囲であれば、特に好適にその機能を発揮する。

#### 【0025】

【実施例】以下、本発明における実施例のメタライズ発熱層を有するアルミナ質セラミックヒータについて、詳細に説明する。図1に示す様に、本実施例のアルミナ質セラミックヒータ(以下単にセラミックヒータと記す)1は、高純度のアルミナを主成分とするヒータ基板(アルミナ質基体)2と、ヒータ基板2の下面に形成されたヒータ電極(メタライズ発熱層)3と、ヒータ基板2の上面に形成されたマイグレーション防止用電極4と、ヒータ基板2の上側及び下側の各々を前記ヒータ電極3及びマイグレーション防止用電極4を挟んで覆うラミネート用セラミック基板5、6とから構成されている。

【0026】前記ヒータ電極3は、先端側の発熱部3aと、後端側に配置されて電源に接続される(陽極側端子及び陰極側端子からなる)端子部3b、3cと、発熱部3aと端子部3b、3cとを接続するリード部3dとから構成されている。尚、端子部3b、3cは、外部の電源と接続する様に、適宜ロー付け等で(図示しない)リ

ード線と接続されるので、その接続部分は、ラミネート用セラミック基板5には覆われない様にされている。

【0027】また、前記マイグレーション防止用電極4のリード部4aとヒータ電極3の端子部3cとは、ヒータ基板2に設けられたスルーホール2aを通じて、電気的に接続されている。次に、このセラミックヒータ1を製造する工程について順次説明する。

#### 【0028】①ヒータ基板製造工程

まず、アルミナ(純度99.9%以上、Na量;0.08重量%、平均粒子径1.2  $\mu\text{m}$ ) ; 91重量%に、SiO<sub>2</sub>; 7重量%、MgO; 1.0重量%及びCaO; 1.0重量%を加えた混合材料に対し、更に、ポリビニールブチラール8重量%、DBP4重量%、メチルエチルケトン18重量%及びトルエン70重量%を加え、アルミナボット及びアルミナボールを用いて20時間混合して、スラリー状とした。その後、減圧脱泡し、ドクターブレード法により厚さ0.1mmのグリーンシートを作製した。

#### 【0029】②メタライズインク製造工程

次に、タングステン(平均粒子径1.3  $\mu\text{m}$ )に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、MgO、CaOを、後述する実験例に記載する割合で秤量後、これにブチルカルビドール; 50g、アセトン; 50g、エチルセルローズ; 10gを加え、アルミナボット及び球石を用いて、20時間混合して、スラリー状とした。次に、このスラリーをアルミニウム製ボールに移し、攪拌しながらアセトンを揮発させペーストとし、メタライズインクを作製した。

#### 【0030】③ヒータ電極製造工程

次に、(ヒータ基板1となる)前記グリーンシートの一方向の面に、前記メタライズインクペーストを用いて、図1に示す様な(ヒータ電極3となる)ヒータパターンを厚膜印刷した。また、同様に、そのグリーンシートの他方の面に、同様なメタライズインクペーストを用いて、(マイグレーション防止用電極4となる)マイグレーション防止用パターンを厚膜印刷した。

【0031】また、ヒータ電極3とマイグレーション防止用電極4とを電気的に接続する様に、スルーホール2aには、別途メタライズペーストを印刷した。

#### ④積層工程

次に、ヒータパターン及びマイグレーション防止用パターンを形成したグリーンシートの両側に、同様な組成からなる(ヒータ基板1となるグリーンシートより薄い)グリーンシートを積層した。但し、ヒータ電極3の端子部3b、3cは、グリーンシートに覆われない様にする。

#### 【0032】⑤焼成工程

その後、この積層体を、不活性雰囲気(H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>)中で、後述する実験例で示す焼成条件にて焼成し、セラミックヒータ1を完成した。この様にして製造された本実施例のセラミックヒータ1は、過酷な条件にて長時間使

用した場合にもヒータ電極3が断線することがなくヒータ耐久性に優れており、しかも引張強度も大きく密着性に優れているという顕著な効果を奏するものである。

【0033】次に、本実施例の効果を確認するために行った実験例について説明する。

(実験例1) 下記表1に示す組成で、W,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ を調合して、メタライズインクを作製し、前記実施例で示したアルミナ質のグリーンシートに印刷した後、下記表1の各焼成条件で焼成し、試料No. 1～7のセラミックヒータを製造した。但し、試料No. 7は、アルコシドを用いて作製した。尚、ヒータ電極に含まれるアルミナ質成分(Naを除く)については、下記表2に分類して示した。

【0034】そして、セラミックヒータに対し、下記の様にして、①メタライズ成分分析、②ヒータ電極の緻密度(導体面積率)測定、③ヒータ耐久性(断線時間)評価、④ヒータ電極の密着性の評価を行った。その結果を下記表3に示す。

①メタライズ成分分析

\*

試料 No.		調合割合 [重量%]					焼成条件		
		W	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	温度 [℃]	時間 [h]	昇温速度 [℃/h]
実 施 例	1	95.1	2.0	2.0	0.5	0.4	1550	2	100
	2	96.0	2.0	1.0	0.6	0.4	↑		
	3	97.0	1.0	1.0	0.5	0.5	↑		
	4	98.0	0.5	0.5	0.5	0.5	1570	3	50
	5	99.0	0.4	0.2	0.2	0.2	↑		
比 較 例	6	試料No. 1 と同一組成					1480	2	500
	7	試料No. 5 と同一組成					1650	3	50

【0038】

【表2】

試料 No.	アルミナ質成分 [重量%]						
	O	Al	Si	Mg	Ca	合計	
実 施 例	1	5.8	1.1	1.4	0.4	1.9	10.6
	2	5.4	0.9	1.3	0.3	0.6	8.5
	3	5.1	1.3	0.8	0.2	0.1	7.3
	4	3.8	1.0	1.0	0.3	0.3	6.4
	5	2.8	0.9	0.7	0.4	0.4	5.2
比 較 例	6	7.5	6.5	4.8	2.3	1.8	22.5
	7	0.6	0.08	0.08	<0.05	<0.05	<0.76

\* ヒータ電極の断面を研磨し、波長分散型の元素分析装置を用いて、メタライズ成分の分析を行った。分析条件は、スポット径 $10\mu m\phi$ 、測定時間100secである。

【0035】②ヒータ電極の緻密度(導体面積率)測定 SEM( $\times 1000$ )により、ヒータ電極を観察し、画像処理装置(ルーゼックスII;ニレコ社製)により発熱成分(導体成分)以外の面積率を測定した。そして、その面積率から導体面積率を算出した。

【0036】③ヒータ耐久性(断線時間)評価

1000℃、大気中で、抵抗値5.5～6.5Ωのヒータ電極に、20Vの直流電流を通電し、断線に到るまでの経過時間を測定した。

④ヒータ電極の密着性評価

ヒータ電極の端子部にNi線リードをロー付けし、ヒータ電極の長手方向に端子部を引っ張り、その強度を測定した。引張速度は、0.05cm/minとした。

【0037】

【表1】

【0039】

【表3】

試料 No.		①メタライズ成分 [重量%]			②導体 面積率 [%]	③ヒータ 耐久性 [h]	④引張強度 [kg/cm <sup>2</sup> ]
		W	O+Al+Si+Mg+Ca	Na			
実 施 例	1	89.3	10.6	0.13	94	>500	6.8
	2	91.4	8.5	0.10	89	1	6.2
	3	92.6	7.3	0.08	84	1	6.1
	4	93.5	6.4	0.06	82	1	5.9
	5	94.8	5.2	0.05	78	1	5.4
比 較 例	6	92.0	22.5	0.05	55	320	1.8
	7	96.5	<0.76	0.02	58	410	0.9

【0040】前記表1及び表3から明らかな様に、試料No. 1～5のものは、導体成分であるWが89.3重量%以上、アルミナ成分であるO+Al+Si+Mg+Caの合計が5.2～10.6重量%、Naが0.13重量%以下、且つ導体面積率が78%以上と、本発明の条件を満たしているの、ヒータ耐久性が500時間と長く、しかも引張強度も5.4kg/cm<sup>2</sup>以上と大きいので好適である。

【0041】また、表2及び表3から明らかな様に、O+Al+Si+Mg+Caの各成分についても、Oが2.8～5.8重量%、Alが0.9～1.3重量%、Siが0.7～1.4重量%、Mgが0.2～0.4重量%、Caが0.3～1.9重量%の範囲であるので、前記耐久性及び引張強度の点で好適である。

【0042】尚、前記導体面積率は、前記焼成条件を調整することによって設定できる。例えば焼成温度が低い場合は、緻密さが十分ではないので導体面積率が低下し、逆に焼成温度が高い場合は、メタライズ成分中タン

グステンが成長し、緻密化を促進する物質が拡散するので導体面積率が低下すると考えられる。

【0043】また、前記各成分の割合は、秤量時の割合から変化しているが、これは、焼成時に、メタライズインクとグリーンシートとの間で、例えばガラス成分等の物質の移動があるためである。そのことは、特にNa成分について顕著に見られる (Na成分はメタライズイン

クの材料の秤量時に現れていない)。

【0044】それに対して、比較例の試料No. 6, 7のものは、Wが92.0重量%以上、Al+Si+Mg+Ca+Oの合計が3.5～8.0重量%、Naが0.05重量%以下であるが、導体面積率が58%以下と本発明の条件を満たしておらず、ヒータ耐久性が410時間以下と短く、しかも引張強度は1.8kg/cm<sup>2</sup>以下と小さいので好ましくない。

(実験例2) 前記実験例1のNo. 1及び5の各試料の材料に対し、更に、ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を、下記表4に示す割合 (各試料100%外の重量%) で調合して、メタライズインクを作製し、前記実施例で示したアルミナ質のグリーンシートに印刷した後、下記焼成条件で焼成し、試料No. 8～13のセラミックヒータを製造した。この焼成条件は、1550℃×2hとし、昇温速度は100℃/hとした。尚、ヒータ電極に含まれる追加成分については、下記表5に分類して示した。

【0045】そして、そのセラミックヒータに対し、前記①メタライズ成分分析及び③ヒータ耐久性評価を行なって、Na量及びヒータ耐久時間を測定した。その結果を、下記表6に示す。

【0046】

【表4】

試料 No	調合割合 [重量%]					追加成分 [重量%]				
	W	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	ZrO <sub>2</sub>	HfO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
8	95.1	2.0	2.0	0.5	0.4	2	—	—	—	—
9	↑					—	3	—	—	—
10	↑					—	—	2	—	—
11	99.0	0.4	0.2	0.2	0.2	—	—	—	2	—
12	↑					2	—	—	—	—
13	↑					—	—	—	—	2

【0047】

【表5】

試料 No	追加分 [重量%]				
	Zr	Hf	Y	Ta	Cr
8	1.4	—	—	—	—
9	—	2.5	—	—	—
10	—	—	1.6	—	—
11	—	—	—	1.6	—
12	1.3	—	—	—	—
13	—	—	—	—	1.4

【0048】

【表6】

試料	①メタライズ成分 Na [重量%]	③ヒータ耐久性 [h]
8	0.12	>600
9	0.11	↑
10	0.11	↑
11	0.06	↑
12	0.06	↑
13	0.04	↑

\*【0049】前記表4～表6から明らかな様に、メタライズインクの成分として、前記実験例1の実施例の成分に加えて、更に、3A、4A、5A、(W、Moを除く)6A族の元素を含む、 $ZrO_2$  (4A族)、 $HfO_2$  (4A族)、 $Y_2O_3$  (3A族)、 $Ta_2O_5$  (5A族)、 $Cr_2O_3$  (6A族)を、各々1～10重量%以内の所定量加えたものは、ヒータ電極の緻密度が増し、ヒータ耐久性が600時間以上となり一層好適である。尚、Na量は、0.04～0.12重量%と、ヒータ耐久性に好適な範囲である。

(実験例3) 前記実験例1のNo.4の試料の材料を用い、試料No.4と同一の焼成条件で焼成して、試料No.14、15のセラミックヒータを製造した。そして、各試料のヒータ抵抗値を測定し、その抵抗値の標準偏差 $\sigma$ を求めた。尚、各試料は各々50個測定した。その結果を、下記表7に記す。

【0050】但し、メタライズインクに使用する材料のWの平均粒子径として、試料No.14は1.3 $\mu m$ 、試料15は、0.4 $\mu m$ とした。尚、焼成後のタングステンの平均粒子径は、ヒータ断面研磨後、画像処理装置を用いて、SEM写真から測定した。

【0051】

\* 【表7】

試料 No	材料	ヒータ電極	
	材料のタングステンの平均粒子径 [ $\mu m$ ]	焼成後のタングステンの平均粒子径 [ $\mu m$ ]	ヒータ抵抗値のバラツキの標準偏差 $\sigma$
14	1.3	1.6	0.21
15	0.4	0.7	0.48

【0052】この表7から明らかな様に、試料No.14では、焼成後のタングステンの平均粒子径が(1.0 $\mu m$ 以上の)1.6 $\mu m$ と大きく、ヒータ抵抗値のバラツキが小さく、生産性に優れているので好適である。それに対して、試料No.15では、焼成後のタングステンの平均粒子径が0.7 $\mu m$ と小さいので、ヒータ抵抗値のバラツキが大きく好ましくない。

【0053】尚、焼成後のタングステンの平均粒子径が1.0 $\mu m$ より低下すると、ヒータ耐久性や引張強度が低下する傾向にあるので、1.0 $\mu m$ 以上が好適である。

(実験例4) 前記実験例1のNo.4の試料の材料を用い、焼成条件を変えて焼成し、試料No.16、17のセラミックヒータを製造した。焼成条件としては、試料No.16は、1570℃×3h (昇温速度50℃/h)、試料No.17は、1440℃×3h (昇温速度50℃/

h)とした。

【0054】そして、セラミックヒータに対し、ヒータ基板の相対密度及びアルミナの平均粒子径を測定するとともに、前記実験例1と同様に、①メタライズ成分分析(但しNaのみ算出)、②ヒータ電極の緻密度(導体面積率)測定を行ない、更に、ヒータ基板の強度を測定した。尚、相対密度は、4×4×40mmのテストピースを作製し、焼成後、アルキメデス法により実際の密度を測定し、混合則から求めた理論密度から相対密度を算出した。また、アルミナの平均粒子径は、画像処理装置を用いて、SEM写真から測定した。更に、ヒータ基板の強度は、JISR1601に即して4点曲げ強度によって測定した。その結果を、下記表8に示す。

【0055】

【表8】



試料 No	ヒータ基板			ヒータ電極	
	相対密度 [%]	アルミナ 平均粒子径 [ $\mu\text{m}$ ]	強度 [MPa]	①Na [%]	②導体 面積率 [%]
16	95.5	2.1	430	0.06	82
17	83.0	1.6	280	0.02	71

【0056】この表8から明らかな様に、試料No. 16では、相対密度が(90%以上の)95.5%と大きいので、ヒータ基板の強度が大きく好適である。それに対して、試料No. 17では、相対密度が83.0%と小さいので、ヒータ基板の強度に関しては必ずしも好ましくない。

【0057】尚、相対密度が例えば90%より低下すると、ヒータ電極に関するヒータ耐久性や引張強度が低下する傾向にあるので、90%以上が好適である。

(実験例5) 前記実験例4と同様にNo. 4の試料の材料を用い、焼成条件を違えて焼成し、試料No. 18, 19\*

\*のセラミックヒータを製造した。焼成条件としては、試料No. 18は、1570℃×3h(昇温速度50℃/h)、試料No. 19は、1440℃×3h(昇温速度50℃/h)とした。そして、各試料18, 19に対して、JISR1607の圧痕圧入法によって、靱性の測定を行なった。その結果を、下記表9に記す。但し、ヒータ基板に使用する材料のアルミナ粉末の平均粒子径は、0.5 $\mu\text{m}$ とした。

【0058】

【表9】

試料 No	ヒータ基板			ヒータ電極	
	相対密度 [%]	アルミナ 平均粒子径 [ $\mu\text{m}$ ]	靱性 [MPa m]	①Na [%]	②導体 面積率 [%]
18	98.1	0.8	3.5	0.07	85
19	83.5	0.5	2.9	0.02	73

【0059】この表9から明らかな様に、試料No. 18では、ヒータ基板のアルミナ平均粒子径が0.8 $\mu\text{m}$ と大きいので、ヒータ基板の靱性が大きく好適である。それに対して、試料No. 19では、ヒータ基板のアルミナ平均粒子径が0.5 $\mu\text{m}$ と小さいので、ヒータ基板の靱性に関しては必ずしも好ましくない。

【0060】尚、ヒータ基板のアルミナ平均粒子径が例えば0.8 $\mu\text{m}$ より低下すると、ヒータ電極に関するヒータ耐久性や引張強度が低下する傾向にあるので、0.8 $\mu\text{m}$ 以上が好適である。尚、本発明は前記実施例にな

ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において種々の態様で実施することはいうまでもない。

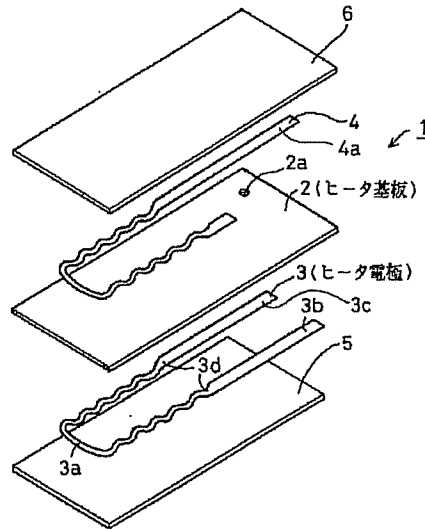
【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例のセラミックヒータを分解して示す斜視図である。

【符号の説明】

1…セラミックヒータ、  
2…ヒータ基板、  
3…ヒータ電極

【図1】




---

フロントページの続き

(72)発明者 桜井 喜久男

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内